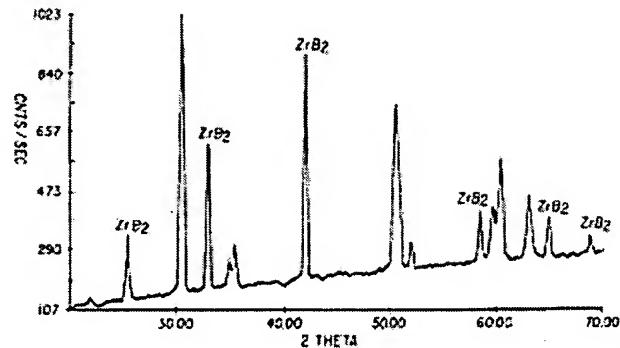


**ELECTRICALLY CONDUCTIVE CERAMIC ARTICLE**

**Patent number:** JP10158060  
**Publication date:** 1998-06-16  
**Inventor:** CHATTERJEE DILIP K; JARROLD GREGORY S;  
 GHOSH SYAMAL K  
**Applicant:** EASTMAN KODAK CO  
**Classification:**  
 - international: C04B35/48; C04B35/488; C04B35/48; C04B35/486;  
 (IPC1-7): C04B35/48  
 - european: C04B35/488  
**Application number:** JP19970310698 19971112  
**Priority number(s):** US19960746536 19961113

**Also published as:**
 EP0842912 (A1)  
 US5688731 (A1)
**Abstract of JP10158060**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To give electric conductivity to a ceramic article without deteriorating mechanical toughness and frictional characteristics and to enable an inexpensive electo-discharge machining by mixing a tetragonal zirconia alloy or a zirconia-alumina composite with zirconium diboride, crushing and compressing the resultant mixture and carrying out sintering in an atmosphere of Ar. **SOLUTION:** Granular zirconia having >=99.9% purity is mixed with a 2nd oxide selected from among 0.5-5mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1-1.0mol% MgO, 0.5-15mol% CeO<sub>2</sub>, 0.5-7.0mol% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.5-5mol% CaO and the resultant mixture is heated to <=200 deg.C under 100MPa pressure to obtain a tetragonal zirconia alloy. This zirconia alloy or a zirconia-alumina composite is mixed with zirconium diboride to obtain a granular mixture. This mixture is compressed under 10,000-30,000psi pressure for 60-100sec and sintered by heating at 1,300-1,700 deg.C under 69-207MPa pressure for 1-3hr in an atmosphere of Ar.

**Report a data error here**

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-158060

(43)公開日 平成10年(1998)6月16日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 04 B 35/48

識別記号

F I

C 04 B 35/48

C

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-310698

(22)出願日 平成9年(1997)11月12日

(31)優先権主張番号 08/746536

(32)優先日 1996年11月13日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー  
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, 口  
チェスター, ステイト ストリート343

(72)発明者 ディリップ ケー. チャタジー  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14626,  
ロチェスター, ウェイランド ウッズ レ  
ーン 118

(72)発明者 グレゴリー エス. ジャロルド  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14467,  
ヘンリエッタ, ベニス ウエイ 28

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性セラミック物品

(57)【要約】

【課題】 低コストの放電機械加工を施すことが可能である導電率が非常に高いセラミック物品を提供すること。

【解決手段】 (a)正方晶ジルコニア合金又はジルコニア/アルミナ系複合体と(b)二ホウ化ジルコニウムとの複合材を含んで成る導電性セラミック物品。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 正方晶ジルコニア合金又はジルコニア／アルミナ系複合体と (b) ニホウ化ジルコニウムとの複合材を含んで成る導電性セラミック物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミック物品に、より詳細には、導電性の正方晶ジルコニアを含んで成る工具用又は機械加工部品用の物品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】写真フィルムや印画紙のような材料の製造では、孔あけ機やスリップナイフのようなバイトは、突発故障や腐食を防止するための耐衝撃性と共に、実用寿命や生産性を向上させるための耐磨耗性が必要とされる。従来のバイト材、例えば、高速度鋼、焼入可能なステンレススチール、接合タングステンカーバイドは、これらの要件の一部を満たすが、磨耗や腐食のためメンテナンスを頻繁に要するという制限がある。

【0003】正方晶ジルコニア系多結晶(TZP)やドープした正方晶ジルコニア系多結晶(Y-TZP)のようなセラミック材料は従来の材料よりも利点が多く、そのため写真フィルムや紙ウェブの切断、孔あけ、スリッティング及びショッピングに用いられている。Y-TZPは最も韌性の高いことが知られているセラミックスの一つである。韌性は硬さや強さを犠牲にして達成される。

【0004】耐衝撃性を有する工具や部品は、コア部が強靭な材料でできており、表面部又はシェル部が硬質材料でできていると、実用寿命が長くなり性能もよくなることが知られている。一般的な例として、窒化又は硬化層浸炭金属工具部品、カムシャフト、等が挙げられる。浸炭や窒化などの表面処理により、より強靭なコア部の表面に安定な硬質相が形成される。この相変化は、母体の金属材料と反応性物質、例えば炭素種又は窒素種、との反応性に依存する。セラミックスの場合、元来化学的に不活性であるため、同等な複合構造を製作することができなかった。応力が引き起こす相変化を伴う表面領域を有するセラミック物品は、使用時の使用面の摩擦によりこのような相変化が起こるので、非常に容易に得られる。Y-TZPの場合、応力により、強靭であるがさほど硬くはない正方晶相からより硬質の单斜晶相への転移が引き起こされる。この相変化は様々な用途がある。米国特許第5,290,332号明細書に記載されているように、ネットシェイプ型正方晶ジルコニア合金系物品を製造することができる。「ネットシェイプ」とは、セラミック物品の寸法が焼結後にも変化しないため、所期の使用環境において使用する前にさらに機械加工する必要のないセラミック物品をさす。使用時に、ネットシェイプ物品の使用面が相転移を受ける。適当な許容差を設けることで、相転移前の使用面での磨耗減量は無視でき

る。別法として、单斜晶ジルコニアへの表面相転移は、工具製造時の研削仕上やラップ仕上などの磨耗工程によっても引き起こすことができる。いずれの方法も、二つの変数、すなわち物品の寸法とその相特性が同時に変化するため、簡単な方法ではない。どちらの方法も、許容差の小さい形状の複雑な物品で行う場合には非常に問題が大きい。

【0005】別の方法が米国特許第5,358,913号明細書に記載されており、これを参照することにより本明細書に援用する。その方法では、ネットシェイプに近づけることができる正方晶ジルコニア合金の物品を圧縮した後、MgO、CaO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>若しくは稀土類酸化物ドーパント又はこれらの混合物の存在下で焼結し、正方晶コア部と立方晶シェル部を有する物品を製造している。該ドーパントは、固体プレート、粉末、又は有機金属前駆体フィルムの分解により得られた層のように、様々な形態で提供することができる。米国特許出願第07/994,820号(現在、1994年4月25日出願の一部継続出願第08/231,870号及び1995年7月25日出願の分割出願第08/506,629号のため放棄済)に、正方晶ジルコニア合金コア部と单斜晶シェル部を有する物品の製造方法が記載されている。米国特許出願第07/994,818号(現在、1995年3月3日出願の一部継続出願第08/400,416号のため放棄済)に、正方晶ジルコニア合金及びアルミナのコア部と正方晶ジルコニア及び立方晶スピネルのシェル部とを有する物品の製造方法が記載されており、これを参照することにより本明細書に援用する。そのコア部及びシェル部における主成分種は正方晶ジルコニアである。この出願明細書には、正方晶ジルコニア合金と約5重量%未満のアルミナを含むコア部を有し且つ、立方晶相ジルコニア及び立方晶スピネルを含むシェル部を有する物品の製造方法も教示されている。

【0006】米国特許第5,177,037号明細書では、少なくとも一種の非導電性セラミックウイスカーコンポーネントと一種の導電性セラミックウイスカーコンポーネントを含有する放電機械加工できる(electro-discharge machinable)セラミックスが用いられている。この特許明細書には、正方晶ジルコニア材料は記載されていない。

【0007】特公昭58-102881号に、ジルコニア94～88モル%に6～12モル%のMgO、CaO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びCeOの安定剤を配合した安定化ジルコニアが、安定化ジルコニアとニホウ化ジルコニウムの混合物から通常の圧力下、1400℃よりも高い温度での焼結又はホットプレスにより調製されることが記載されている。

【0008】特願昭59-227771号(発明の名称「高導電性ジルコニア焼結品」、Sakada)に、炉加熱素子として、35～97%の安定化ジルコニア及び65～

3%の二ホウ化ジルコニアを含む材料が記載されている。Sakadaのジルコニアは安定化が完全ではなく、しかもイオンコンダクタンスと電子コンダクタンスの間に温度依存性の転移がある。すなわち、結晶構造が「本質的に」又は「主として」正方晶であるとはいえないことを意味する。Sakadaのジルコニアは、本質的に、三種類の相（例、立方晶、正方晶及び单斜晶）の混合物を有する安定化又は部分安定化ジルコニアである。

【0009】ジルコニア製の工具材料又は構造部材にとって重要な要件は、該材料が単相でなければならないこと、好ましくは100%正方晶又は本質的に正方晶の材料であって、そのため高い破壊靭性、高い耐磨耗性を発揮すること、さらには「ネットシェイプ」物品の製造に役立つことである。Sakadaのジルコニアに含まれているイットリア( $Y_2O_3$ )の含有量は約6~12モル%であり、Sakadaの多相材料はイットリア含有量が比較的高いことによるものと考えられる。

【0010】Sakadaの材料はホットプレスされ、そして焼結環境について何ら言及していないことから、それは空気中で行われているものと推定される。仕上げの完了したY-TZPセラミック部品を製造する上で最も困難でコストのかかる側面は、必要な最終寸法を達成するために行われるダイヤモンド加工である。最終寸法の機械加工法で非常に有利な方法は放電加工法である。この方法によると、従来の機械加工では得られない複雑な特徴が可能となる他、負荷のない機械加工法でもある。しかしながら、この方法は、加工物がうまく機械加工するために十分な導電性を示すこと、そしてY-TZP及びその共通酸化物(common oxide)の複合材が室温で高い絶縁材料であることを必要とする。Y-TZP及びその複合材の放電機械加工を実施するために導電性セラミックスの製造において多くの試みがなされているが、一般には、所望の機械特性を犠牲にすることになっている。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】TZPの最大の欠点の一つは、それらの電気絶縁性が高いため、最終形状を形成するために従来の及び／又はワイヤー放電機械加工法(EDM)が採用できない点である。TZPを導電性にしようと多くの試みがなされてきたが、その機械特性、特に破壊靭性の劣化を伴うものであった。本発明の目的は、TZP及びその複合材を、その機械靭性及び摩擦特性を損なうことなく導電性にし、コストの低い放電機械加工を可能にし且つ、他では必要なコストの高いダイヤモンド加工を不要とすることにある。複合材の一部にホウ化物、ケイ化物その他同等な導電性化合物を使用することにより導電性を高める。焼結工程はアルゴン又は窒素中で行い、導電性種の酸化を防止する。機械靭性に大きな影響を及ぼすことなくバルクの導電率を達成することは困難であった。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、 $Y-TZP/ZrB_2$ 系及び／又は $TZP/Al_2O_3/ZrB_2$ 系複合材の物品を、それらの成分を混合、ボールミル粉碎し、ダイで圧縮し、そしてアルゴン雰囲気中、1300~1700°Cで焼結することによって製造するものである。該物品は、導電率、破壊靭性、硬度及び耐磨耗性が高いため優れた導電性セラミック複合材となる。また、焼結工程中に物質間に化学反応は起こらないため、非導電性のオキシホウ化ジルコニアが生成したり、粒子成長を生ぜしめることによって、機械特性や電気特性を劣化させることがない。最も重要な点は、当該複合材が放電機械加工にとって理想的な候補材料となる非常に低い電気抵抗率が達成されることにあり、このため、従来のダイヤモンド工具による機械加工では不可能であった特定の複雑な特徴を実現することができる。

【0013】本発明の方法では、ジルコニア合金又はジルコニア-アルミナ系複合材セラミックスと二ホウ化ジルコニアとを混合し、粉碎し、圧縮し、そして焼結する。この焼結工程はアルゴン雰囲気中で行う。得られた本発明のセラミック物品は、正方晶ジルコニア及び二ホウ化ジルコニアを主体とするバルク成分を有する。該セラミック物品は、室温での導電率が非常に高いため、該物品に対して低成本の放電機械加工を施すことが可能である。本発明の複合材は、コア部及び外部を通して導電性であり且つ、破壊靭性、耐磨耗性及び耐腐食性が高いので、該材料からバイト材や機械部品のような工具を放電機械加工法で製造する際に特に有用である。

【0014】本発明の方法は、粒状ジルコニアと、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Sc_2O_3$ 、 $CeO_2$ 及び他の稀土類酸化物(本明細書中、「 $Mg-Ca-Y-S$ 系稀土類酸化物」ともいう)の中から選ばれた追加の「第二酸化物」とを混合することにより得られる粒状ジルコニア合金を使用する。本発明の方法において有用なジルコニア合金は、得られたセラミック物品を使用する際の温度範囲及び圧力範囲において準安定な正方晶構造を有する。例えば、約200°C以下の温度及び約1000MPa以下の圧力の場合、ジルコニア合金は、ジルコニア酸化物合金全体に対して、 $Y_2O_3$ の場合には約0.5~約5モル%、 $MgO$ の場合には約0.1~約1.0モル%、 $CeO_2$ の場合には約0.5~約1.5モル%、 $Sc_2O_3$ の場合には約0.5~約7.0モル%、そして $CaO$ の場合には約0.5~約5モル%を有する。ジルコニアとの合金化に好適な酸化物は $Y_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $CeO_2$ 、 $Sc_2O_3$ 、稀土類酸化物及びこれら酸化物の混合物である。ジルコニア粉末は純度が高いこと、すなわち、純度約99.9%以上であることが好ましい。有用なジルコニア合金の具体例として、約0.5~約5モル%、好ましくは約2~約5モル%、より好ましくは約3モル%の $Y_2O_3$ を含有する正方晶構造のジルコニア合金が挙げられる。 $MgO$

の場合には、0.1~1.0モル%で正方晶構造が得られ、またCeO<sub>2</sub>の場合には、0.5~1.5モル%で正方晶構造が得られ、0.5~約5モル%のカルシウム酸化物、約0.5~7.0モル%のSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でそれぞれ正方晶構造が得られる。本発明の方法において有用な正方晶構造のジルコニア合金の例が、米国特許第5,290,332号及び同第5,411,690号明細書に記載されている。これらの特許明細書中、このようなジルコニア合金は「ネットシェイプ」のセラミック物品、すなわち焼結による寸法変化がないため、所期の使用環境において使用する前にさらに機械加工する必要のないセラミック物品、が得られるので有用であると記載されている。

【0015】図1の工程「A」は合金化工程の略図である。ジルコニア粉末10.0を一種又は二種以上の第二酸化物粉末10.2と組み合わせてジルコニア合金粉末10.4を得る。ジルコニア合金の製造については当業者であれば周知であり、またジルコニア合金は市販もされている。例えば、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を3モル%含有する粒状ジルコニア合金がZ-TECH社(Bow, New Hampshire)（現在はHANWHAアドバンスト・セラミクスとして周知）より「SYP-ULTRA 5.2」又は「HWA-3YB」イットリア安定化ジルコニアとして、また日本のTOSHIBA社より「TZ-3YB」として市販されている。

【0016】当業者には周知であるように、ジルコニア合金においては、結晶粒や凝集の大きさや分布、含水量及び結合剤（使用した場合）に変動幅がありうる。「結晶粒(grain)」とは、個別の結晶をいい、粒子(particule)の内部に存在することができ、隣接結晶粒とは異なる空間定位(spatial orientation)を有する。「凝集体(aggregate)」とは、個別の粒子の団結をいい、それぞれが多数の結晶粒を含む場合もある。本発明の具体的実施態様において、ジルコニア合金の結晶粒や凝集の大きさや分布及び含水量は、あたかもジルコニア合金と二ホウ化ジルコニウム化合物との混合が行われないように、すなわちジルコニア合金物品の製造に適していることが当該技術分野で知られている方法で、選定される。

【0017】本発明の具体的実施態様にとって都合のよい粒子特性の一例は以下の通りである。純度は99.9~99.99%の範囲で十分に制御すること、すなわち不純物が約0.1~0.01%を上回らないことが好ましい。結晶粒の大きさは約0.1~約0.6μmである。結晶粒の大きさの平均は0.3μmである。結晶粒の大きさの分布は、0.1μm未満が5~15%、0.3μm未満が40~60%及び0.6μm未満が85~95%である。個々の結晶粒の表面積は約1.0~約1.5m<sup>2</sup>/グラムの範囲にあり、1.4m<sup>2</sup>/グラムであることが好ましい。凝集体の大きさは約3.0~約6.0μmの範囲にあり、凝集体の大きさの平均は4.0~6.0μmである。含水率はブランクに対して約0.2~1.0体積

%、好ましくは0.5体積%である。粒状物の混合物は、ゼラチン、ポリエチレングリコール(PEG)、アクリル樹脂又はポリビニルイオノマー、より好ましくはポリビニルアルコールのようなバインダーの存在下で圧縮される。バインダーは、粉末混合物を圧縮装置に入れる前にスプレー法やボールミル粉碎法等で、粒状混合物に添加して混合する。二ホウ化ジルコニウム10.3をジルコニア合金と混合する。該方法は、純粋なジルコニア10.0に3モル%のイットリア10.2を合金化して正方晶ZrO<sub>2</sub>10.4を得たものであるTosoh製TZ-3YBジルコニア（東ソー株式会社）の試料と、Alfa製ZrB<sub>2</sub>10.3（濃度0、10、25、35及び50重量%）とを、Burundum（商標）粉碎媒体で3時間ボールミル粉碎する工程を含む。次いで、混合した複合材粉末10.6を、約4.78×0.80cm(1.88×0.313インチ)の長方形ダイを用いて約1.0×10<sup>8</sup>Pa(15,000psi)（レンジ12,000~18,000psi）で一軸圧縮する。次いで、得られた未焼結部品10.8を、アルミナ製ポートに入れ、CM管炉を用い、99.99%アルゴンの流速1.0~3.0リットル/分(LPM)、好ましくは2LPMの雰囲気中、1300~1700°C（好ましくは1500°C）で焼結する。

【0018】図1の工程「B」は、粒状ジルコニア合金10.4と二ホウ化ジルコニウム10.3の混合を概略説明するものである。混合は、機械的な混合であってもよいし、また共沈法による混合など化学的な混合であってもよい。別法として、TZ-3YBジルコニアに5~50重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を予め混合することにより、ZrB<sub>2</sub>とジルコニア/アルミナ(ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)系複合体とを混合することもできる（図1にはこの工程は示されていない）。

【0019】ジルコニア合金又はジルコニア/アルミナ系複合体と二ホウ化ジルコニウムの粒状混合物10.6を圧縮し、焼結が起る温度範囲にまで加熱し、焼結させ、すなわち該温度範囲で一定時間維持し、その後冷却する。焼結工程の全体又は一部において、該粒状混合物に99.99%のアルゴンガスを接触させる。図1において、要素10.8は、矢印「C」が示すように、混合及び圧縮の両方による生成物を表す。本明細書では、図1において「C」と「D」が示すように、一般に圧縮及び焼結を二つの連続工程として記載するが、本発明は圧縮と焼結の特定の順序に限定されるものではない。例えば、圧縮工程と焼結工程を单一工程として同時にを行うことも、またホット・イソスタティック・プレシング(HIP)のような方法を用い、部分圧縮工程の後に焼結、次いでさらに圧縮を行うことも可能である。圧縮工程及び焼結工程による中間生成物又は完全焼結生成物を本明細書では「ブランク」と称し、これを図1では要素（ブランク）11.0として表す。ブランク11.0は、少なく

とも部分的に圧縮されており、且つ未焼結若しくは不完全焼結の状態にあるか、又は完全焼結若しくは高温等圧プレスされている。

【0020】圧縮及び焼結の完了により最終のセラミック又はセラミック複合材物品110が得られる。該物品は、高い焼結密度（少なくとも理論値の90%を上回る密度）を示すと共に、高い導電性をも示す。本発明の好ましい方法では、粉末を低温圧縮して「未処理プレフォーム」108を得る。この「未処理」密度は、セラミック物品110の最終焼結後密度よりも実質的に低い。未処理密度は最終焼結後密度の約40～約65%、より好ましくは約60%であることが好ましい。

【0021】特定の粉末分布については、未焼結密度は圧縮圧及び充填比に大きく依存する。本発明の方法における好適な圧縮圧は約10,000～30,000psi (69～207 MPa) である。より好適な圧縮圧は約15,000psi (約100 MPa) である。充填比は約2.5:1～約3.5:1に維持される。好適な充填比は約3.0:1である。圧縮時間は、設定した圧縮圧により、運転者が容易に決めることができる。圧縮時間は、例えば、圧縮圧の範囲が約12,000～約18,000psiの範囲にある場合には約60秒～約10秒の範囲とすることができます。圧縮圧が15,000psi (100 MPa) である場合には、圧縮時間は30秒とすることができる。運転者が設定した圧縮圧及び圧縮時間は最終部品108の大きさに依存しうることが知られている。一般に、部品の大きさが大きくなるにつれ、圧縮時間は長くなる。

【0022】本発明の方法は、特定の焼結圧及び焼結温度条件に限定される。焼結は大気圧で行うことができ、また別法として焼結工程の全部又は一部に比較的高圧を適用することにより多孔度を下げることができる。焼結は、物品のシェル部が焼結されて熱力学的平衡構造に到達するのに十分な時間繰続される。焼結圧を高めた有用

な範囲の一例として、約69～約207 MPa、より好ましくは約100～103 MPaが挙げられる。焼結温度の有用な範囲の一例として、約1300～約1700°C、より好ましくは約1500°Cが挙げられる。焼結時間の有用な範囲の一例として、約1～約3時間、より好ましくは約2時間が挙げられる。本発明の方法の具体的実施態様では、焼結ピーク温度を1500°Cとし、その温度を約2時間維持している。

【0023】本発明において「未処理プレフォーム」を焼結して導電性セラミック又は複合材物品を製造する際の綿密な方法は特に問題ではないが、後述の比較例が示すように、焼結工程をアルゴンガス雰囲気中で行うことは重要である。従って、「未処理プレフォーム」の周囲をアルゴンガスが妨害されずに均一に取り囲むことが肝要である。

【0024】焼結ブランクの焼結温度への加熱及び冷却を徐々に行うこと、望ましくない寸法変化やクラックの発生を回避することが好ましい。好適な焼結温度1500°Cによる本発明の実施態様では、加熱時の好適な昇温法は、室温～約300°Cを約0.3°C/分、約300°C～約400°Cを約0.1°C/分、約400°C～約600°Cを約0.4°C/分、そして約600°C～約1500°Cを約1.5°C/分とするものである。冷却時の好適な降温法は、約1500°C～約800°Cを約2°C/分、そして約800°C～室温を約1.6°C/分とするものである。

【0025】焼結試料の結晶構造をPhillipsのX線回折計で測定した。代表的なX線回折パターンを図2及び図3に示す。次いで、各焼結試料110について、Veeco FPP5000四点プローブにより、バルクの導電率を測定した。各種セラミック複合材組成物の実施例及び比較例をその実験結果と共に表1にまとめて記載する。

【0026】

【表1】

例	材 料	XRD による 結晶相	密 度 (g/cc)	破壊靭性 (MPa √m)	バルク内 抵抗率 (Ω/sq.)
比較例 1	Tz-3YB 空気中で焼結	正方晶 $ZrO_2$	99.9% 対理論値	6.0~7.5	非常に高い
比較例 2	Tz-3YB アルゴンガス中 で焼結	正方晶 $ZrO_2$	93.0% 対理論値	4.63	非常に高い
比較例 3	85重量% Tz-3YB+15 重量% ZrB <sub>2</sub> アルゴンガス中 で焼結	正方晶 $ZrO_2$ + 弱いZrB <sub>2</sub>	92.8% 対理論値	測定なし	非常に高い
比較例 4	75重量% Tz-3YB+25 重量% ZrB <sub>2</sub> アルゴンガス中 で焼結	正方晶 $ZrO_2$ + 強いZrB <sub>2</sub>	92.5% 対理論値	測定なし	高い
実施例 5	35重量% Tz-3YB+65 重量% ZrB <sub>2</sub> アルゴンガス中 で焼結	正方晶 $ZrO_2$ + 強いZrB <sub>2</sub>	92.1% 対理論値	4.84	0.000586 (低い)
実施例 6	50重量% Tz-3YB+50 重量% ZrB <sub>2</sub> アルゴンガス中 で焼結	正方晶 $ZrO_2$ + 強いZrB <sub>2</sub>	92.0% 対理論値	測定なし	0.000517 (低い)

【0027】実施例から、導電性セラミック及び導電性セラミック複合材として有効な組成範囲は30~50重量%のZrB<sub>2</sub>であることが結論付けられる。ZrB<sub>2</sub>組成が50重量%を上回ると、セラミックス又はセラミック複合材は導電性を示すがジルコニアの結晶構造は本質的に正方晶とはならない。

【0028】アルゴンガス中で焼結した試料の密度がより低くなるのは、該粒状系に添加したバインダーの不完全燃焼によるものである。また、破壊靭性の低下は、物品の密度がより低くなるためと考えられる。これらの複合材を、アルゴン雰囲気中で行うホット・イソスタティック・プレシングで理論密度のほぼ100%を達成し、導電率を低下させることなく破壊靭性を改良することは可能である。これらの実施例では、複合材は、二種の相、すなわち正方晶ZrO<sub>2</sub>及びZrB<sub>2</sub>をその組成に応じた各種比率で示しただけであり、優れた電気特性が得られる。

【0029】本質的に正方晶ZrO<sub>2</sub>相のみしか存在しないことを示す典型的なX線回折データを比較例1、2及び3における試料について図2に示し、実施例5におけるZrB<sub>2</sub>と正方晶ZrO<sub>2</sub>の存在を示す典型的なX線回折データを図3に示す。

【0030】本発明の方法は様々な物品の製造に適用可能であるが、とりわけ多くの工具がより長い使用寿命を示すという点で、バイト材や耐磨耗性部品の製造に適用可能である。工具の例として、布地、厚紙、金属、高分子材料用及びハロゲン化銀のような研磨材料で被覆された紙、特にアドバンスト・フォト・システム(APS)

用のフィルムのためのスリッターナイフ、パンチ及びダイが含まれる。

【0031】写真フィルム基材又は印画紙を搬送するために移動中の高分子材料が搬送用のローラーやガイド部と接触するような用途では、導電性が摩擦帶電の放電を促進する。また、バルク導電性があるため、EDMを用いて寸法精度の非常に高い複雑な形状を低成本で機械加工することが可能となる。EDMは、複雑な形状の精密加工プロセスであって、EDM装置の数値制御により案内されるマスターツール又はワイヤのいずれかの形態にある電極と被加工部品との間のスパーク放電によって実施されるものである。放電機械加工(EDM)が有効となるためには、被加工部品が導電性であり、電極と工作物との間の電気スパークを維持することが重要である。

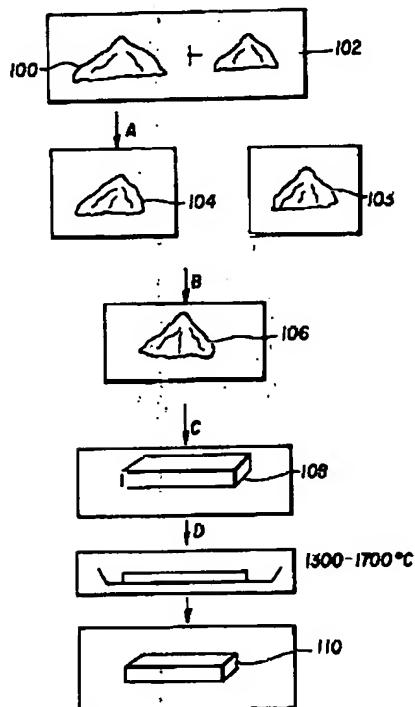
【0032】実施例5の物品による機械加工の実験を、放電装置(Charmilles-D-20 Isocut, スイス製)を用いて実施した。切断品質、切断容易性、表面仕上げ、燃焼ゾーン幅及び電極の劣化は、スチール及び接合タングステンカーバイドの場合に匹敵するか又はより良好であることがわかった。本発明を、特に好ましい実施態様を参照しながら説明してきたが、本発明の範囲を逸脱することなくその好ましい実施態様の要素について各種の変更や置換が可能であることは当業者であれば理解されよう。さらに、本発明の本質的教示を逸脱することなく本発明の教示に具体的に状況を適合させるべく様々な変更を施すことが可能である。

【図面の簡単な説明】

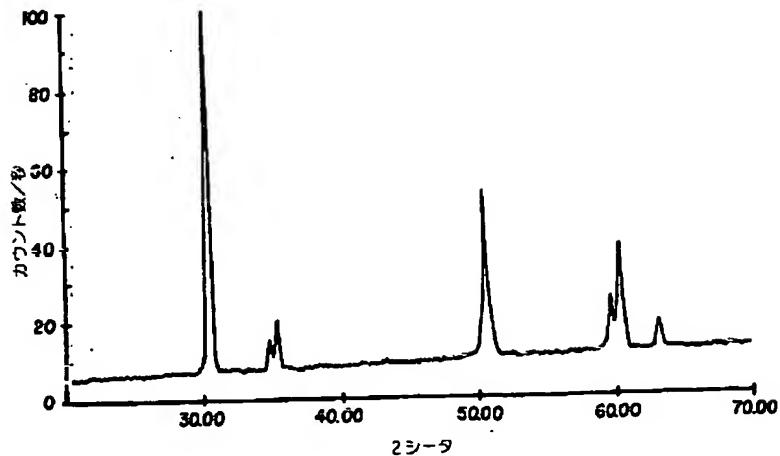
【図1】本発明の方法を示す概略図である。  
 【図2】主として正方晶相が存在していることを示す物品のX線回折データを示すグラフである。  
 【図3】正方晶ジルコニア相と二ホウ化ジルコニウム相の両方が存在していることを示す物品のX線回折データを示すグラフである。  
 【符号の説明】

100…ジルコニア粉末  
 102…第二酸化物粉末  
 103…二ホウ化ジルコニウム  
 104…ジルコニア合金粉末  
 106…粒状混合物  
 108…未処理プレフォーム  
 110…ブランク

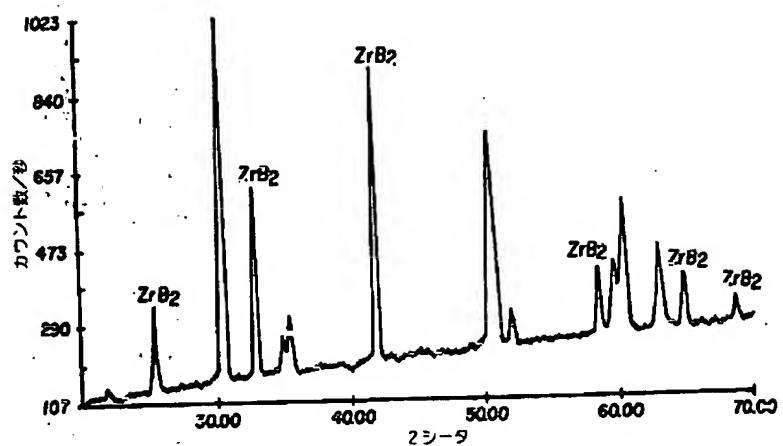
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 シャマル・ケー、ゴーシュ  
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14612,  
ロチェスター、クレイトン レーン 42